



(2000年)

特

許

公

(A)

特許法第112条第1項第1号

昭和48年4月11日

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-128933

⑬公開日 昭49.(1974) 12 10

⑫特願昭 48-40333

⑫出願日 昭48.(1973) 4. 11

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

⑬日本分類

7132 47

23 A0

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

新規イソインドリノン類の製法

2. 発明者の氏名に代りての氏名

3. 発明者

住所 埼玉県浦和市大字正平町722

氏名 佐藤 啓次 (ほか2名)

4. 特許出人

住所 東京都中央区坂下5丁目5番5号

名称 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 勝巳

5. 発明書の目録

1) 明細書 1通

2) 図面 2通

3) 願書 1通

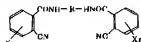
## 明 細 書

1. 発明の名称

新規イソインドリノン類の製法

2. 特許請求の範囲

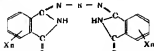
1. 一般式



(1)

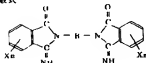
で表わされる化合物(1)を分子内縮合することを特徴とする

一般式



を有する新規イソインドリノン類の製法。

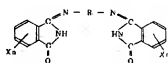
2. 一般式



(3)

で表わされる化合物(1)を分子内縮合することを特徴とする

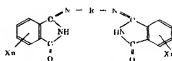
一般式



を有する新規イソインドリノン類の製法。

3. 前記の如き一般式で表わされる化合物(1)と化合物(2)の混合

物を加熱と反応させたのち、水又は酸で処理することとを特徴とする一般式



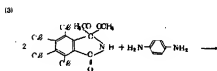
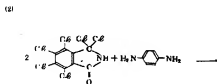
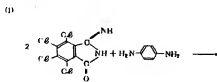
を有する新規イソインドリノン類の製法。

(式中Xはハロゲン原子、nは0又は1乃至4の整数、Rは直

接結合を有する二価の芳香族基を示す。)

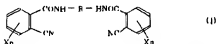
5. 発明の詳細な説明

従来、イソインドリノン染料の製造としては、芳香族に3個以上のハロゲンをもつイソインドリン-1-オンとホリ酸1アノ化合物との反応、例えば



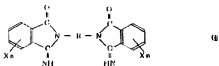
本発明者等はこれらの欠点を克服し、反応が容易に進行し、高収率、高濃度で着色力のある強いイソインドリノン染料が安価に得られる新しい方法を発明した。

即ち、本発明の方法は一般式



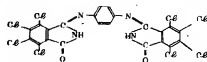
(式中、Xはハロゲン原子、■はXが1乃至4の置換、Rは前記■が有する二個の芳香族基、酸基を示す。)で表わされる化合物、或いは

一般式



(式中、X、n、Rは前記一般式(I)で表わされる化合物

の縮合反応式



の染料を得る方法(特公昭34-4488、特公昭36-3826、特公昭36-4521)及び、芳香族に置換基を有しない或いは2個のハロゲンをもつイソインドリン-1-オンと2個の芳香族ジアミンとの反応で、反応式(II)で表わされる方法(本発明特2537852)が公知である。しかしながらこれらの方法によつてイソインドリノン染料を得るときは、染料中間体であるイソインドリン-1-オンを製造する上で、原料であるハロゲン化フェルミド、0-シアノ芳香族エステルが入手し難いこと、ハロゲン化フェルミドを原料とした場合には高収率で高濃度の中間体が得にくいこと等の制約を受け、いずれの方法も工業上問題が多かつた。

(II)又はこれらの混合物を有機溶剤中に懸濁し、この懸濁液に反応モル比以上のアルカリ金属を含む塩基を、粉末、溶液又は懸濁液で混合し、ついで水または酸で処理することにより生成できる。

アルカリ金属を含む塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの細き水酸化塩、ナトリウムメタラート、カリウムメタラート、リチウムメタラート、ナトリウムエタラート、カリウムエタラート、リチウムエタラートの細きアルコラート、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミドの細きアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの細き水酸化塩或いは反応条件において高濃度の細き化合物を生成する例えばアルカリ金属或いはこれらの塩化物、窒化物、炭化物、還元化塩も使用できる。

化合物(II)、化合物(II)或いはこれらの混合物とアルカリ金属を含む塩基との反応で使用する有機溶剤としては、ベンゼン、

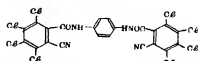


本発明の方法では、化合物(II)を単離することなく化合物(II)と化合物(III)の混合物であつてもフルカリ金属を含む塩基と反応し、ついで水又は酸で処理すればイソントリノン染料が得られる。次に化合物(II)及び化合物(III)の製造のしくみを参考例に示す。

#### 参考例 〔化合物(II)の製造〕

ドープエニレンジアミン5.4gをジメチルホルムアミド90.0mlに常温で溶解し溶解。50℃以下に保ちながらナトラトル無水アタル酸5.0gを加え、1時間攪拌する。ついで三塩化リン4.4 mlを徐々に滴下し、更に同量で2時間攪拌する。析出した固体物が懸濁している状態で2.8重量%アンモニア水80.5mlを加え、50℃で4時間攪拌すると白色結晶物が析出する。この結晶を1.0の水に投入し、溶解する。白色微細な粉(2.0の水に懸濁し、90℃で1時間攪拌したのち熱ろ過し、充分に乾燥する。収量は3.2gであつた。この化合物1.5g部

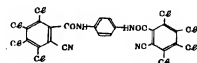
特開 昭49-128933 (4)  
をジメチルホルムアミド50部に分數させたのち0℃まで冷却し、同量度を保つたままにオキシ塩化リン1.14部を滴下し、更に3時間攪拌する。析出物を水中に取り出し、過濾し、十分水洗し乾燥すると黄色の化合物1.25部を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た紫外線吸収スペクトルを図-1に示すがこの化合物は構造式



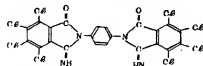
で表わされる化合物であつた。

#### 参考例 〔化合物(III)の製造〕

構造式



で表わされる化合物1.20部をメチレン10.0部中で室温下で1時間攪拌し、放冷後ろ過し、乾燥すると黄色の化合物1.27部を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た紫外線吸収スペクトルを図-2に示すが、この化合物は構造式

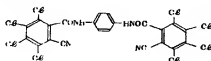


で表わされる化合物であつた。

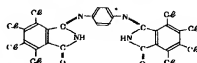
以下、実施例を挙げて本発明を説明するか、例に制限のない限り特及び%はそれぞれ重量部、重量%を意味する。

#### 実施例1

構造式



で表わされる化合物1.28部をジメチルホルムアミド60部中6.0~7.0℃で加熱分散し、冷却後10~15℃で1.4%ナトリウムメタレート・メタノール溶液1.6部を徐々に滴下し、同量度で1時間攪拌する。この後、9.0%酢酸溶液5部を15~20℃で滴下し、同量度で1時間攪拌した後、120~130℃で2~3時間攪拌する。放冷後、おろし水で洗淨、乾燥すれば粉状黄色の化合物1.02部が得られる。この化合物を標準試知の化合物と紫外線吸収スペクトルを比較したところ、構造式が



で表わされる染料であつた。

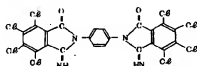
この染料をメソインアルコール溶液と酢酸としたものをブリーチ剤を付けて120℃で蒸気付けた後、チタン白

メラミンアルキッド塗料を吹き付け、140℃、160℃で焼き付けてブリード試験を行なったが、いずれもブリードしなかつた。

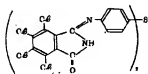
次にこの塗料を原料の10倍量のタン白とともにメラミンアルキッド樹脂と練肉して塗料としたものをブリーチ剤吹き付け120℃で焼き付けて着色試験とし、耐酸性を調べた結果、極めて優秀であつた。

#### 実施例2

##### 製造法

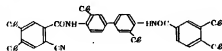


で表わされる化合物12.8部をジメチルホルムアミド60部中溶解して1時間攪拌した。5～10℃で固体のナトリウムエサワート2.8部を投入し、同温度で1時間攪拌する。



で表わされる原料であつた。

#### 実施例4

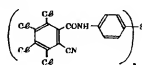


で表わされる化合物12.9部をイソプロピルアルコール160部中60～70℃で加熱分岐し、冷却後10～15℃で固体のナトリウムエサワート2.8部を投入し、同温度で30分攪拌する。ついで90%酢酸酢酸5部を10～15℃で添加し、同温度で1時間攪拌した後80～90℃で1時間攪拌する。冷却後、戸洗い水で洗浄、乾燥すると黄褐色の

特開 昭49-128933 (5) 1/5  
以下、実施例1に就いて操作を行なったところ、得られた化合物は実施例1の赤褐色の原料であつた。

#### 実施例3

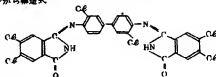
##### 製造法



で表わされる化合物15部をジメチルホルムアミド60部中60～70℃で加熱分岐し、冷却後10～15℃で14%カリウムメタレート20部を添加し、同温度で1時間攪拌する。90%酢酸酢酸5部を15～20℃で添加し、同温度で1時間攪拌した後、110～120℃で2～3時間攪拌する。冷却後、戸洗い水で洗浄、乾燥すると赤色の化合物11.2部を得る。これは紫外線吸収スペクトルから構造式

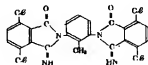
化合物が10.3部得られる。これは、紫外線吸収スペクトルから構造式

##### 実施例5



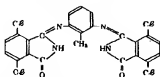
で表わされる原料であつた。

#### 実施例5



で表わされる化合物10.3部をジメチルホルムアミド50部とメタノール50部の混合溶液中60～70℃で加熱分岐し、冷却後溶液で50%水酸化ナトリウム水溶液7.5部を添加し、同温度で2時間攪拌する。ついで90%酢酸酢酸6部を15～20℃で添加し、同温度

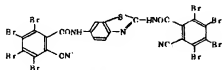
で30分攪拌したのち、80〜90℃で1時間攪拌する。放冷後、昇華し、水で洗浄すると黄赤色の化合物が2.5倍得られる。この化合物は紫外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる染料であつた。

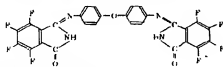
#### 実施例4

##### 製造法



で表わされる化合物2.15部をエチレングリコールモノメチルエーテル100部中重量で2時間攪拌し、次いで5〜10℃に冷却して1.4%ナトリウムメタワートメチノール溶液

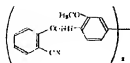
リウムメチノール溶液5.2部を徐々に添加する。同温度で1時間攪拌後9.0%酢酸鉛溶液6部を添加する。釜下液を室温で1時間攪拌し、ついで70〜80℃で1時間攪拌し、放冷後昇華、水洗、乾燥すると黄色の化合物1.6部が得られ、この化合物は紫外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる染料であつた。

#### 実施例5

##### 製造法

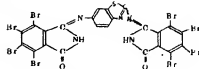


で表わされる化合物2.15部をピリジン60部中重量で1時間

#### 特開 昭49-128933 (6)

1.6部を徐々に添加する。同温度で30分攪拌後70〜80℃

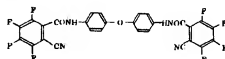
で1時間攪拌し、放冷後昇華し水で洗浄すると黄色の化合物が1.57部得られる。この化合物は紫外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる染料であつた。

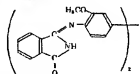
#### 実施例7

##### 構造式



で表わされる化合物1.20部をジオキサン80部中60〜70℃で加熱分岐し、冷却後1.0〜1.5℃で5%水酸化ナト

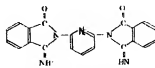
リウムアミド1部を投入する。同温度で1時間攪拌後5.7%濃塩酸水溶液5.0mlを添加し、更に1時間攪拌したのち昇華、水洗、乾燥すると黄色の化合物5.6部が得られる。この化合物は紫外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる染料であつた。

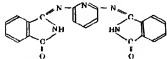
#### 実施例9

##### 構造式



で表わされる化合物2.3部を十分攪拌し、メチノール100部

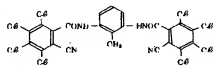
に溶解する。金属ナトリウム0.92部を投入したのち温度下  
5時間操作する。水洗したのち、酢酸4mBを添加し、更に  
室温で1時間操作し、濾過、水洗、乾燥すると青緑黄色の化  
合物を得た。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



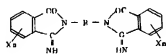
で示される原料であった。

実施例 10

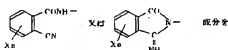
構造式



で表わされる化合物) 3.1 部をシメシルホルムアミド3.0部、  
インプロピルアルコール3.0部の混合溶媒中60〜70℃で



に示ける



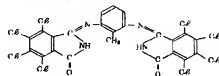
約2倍は、—R—成分を第3部は得られた染料の色調を表  
わす。

第 1 表

	—R—	色 調
--	-----	-----

特開 昭49—128333 (7)

加熱分岐し、冷却後10〜15℃で2.0%ナトリウムメタケ  
レート8部を添加する。同温度で30分攪拌したのち9.0%酢  
酸酢酸6部を添加し、製式80〜90℃で1時間操作後、放  
冷し、戸洗、水洗すると青緑黄色の化合物10.6部が得られ  
る。この化合物は構造式(7)の化合物と赤外線吸収スペクトル  
を比較したところ構造式



で表わされる原料であった。

以上の実施例に製したものは各々各成分の割合を合わせ  
よつて多数のイソインドリノン染料が得られるが、そのうちい  
くつかの例を次の表1に示す。

表1 染料

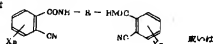


表1は

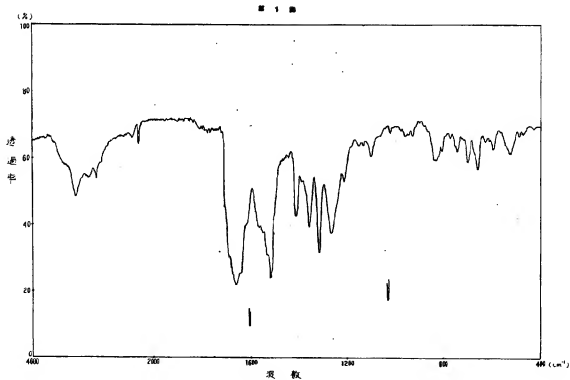
	主要成分	青緑黄色
"		"
"		赤 色
		青 色
"		青緑黄色

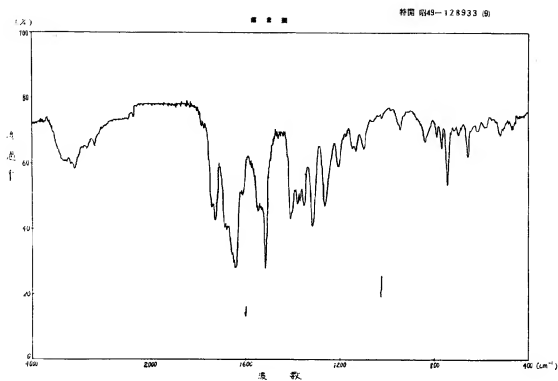
## 4. 図面の簡単な説明

図-1 及び図-2は参考例で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図を要する。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

		橙 色
		赤黄 色
	"	赤 色
		赤 色





（前記以外の発明者）

住所 埼玉県戸田市本町 5-5-22

氏名 関 木 浩 一

住所 東京都板橋区荒井 2-51-5

氏名 関 木 節 雄